

(5)

Int. Cl.

B 01 d, 39/02

D1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 12 d, 25/01

(10)
(11)

Offenlegungsschrift 2 351 125

(21)
(22)
(23)

Aktenzeichen: P 23 51 125.3
Anmeldetag: 11. Oktober 1973
Offenlegungstag: 2. Mai 1974

Ausstellungsriorität: —

(30)
(32)
(33)
(31)

Unionspriorität
Datum: 11. Oktober 1972
Land: Australien
Aktenzeichen: 790-72

(54)
(61)
(62)
(71)

Bezeichnung: Adsorptionsmittel zum Extrahieren von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung desselben
Zusatz zu: —
Ausscheidung aus: —
Anmelder: University of Melbourne, Parkville; Conzinc Riotinto of Australia Ltd.; Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd.; Melbourne; Victoria (Australien)

Vertreter gem. § 16 PatG: Henkel, G., Dr.phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänsel, W., Dipl.-Ing.; Müller, F., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Erfinder wird später genannt werden

PATENTANWÄLTE

HENKEL — KERN — FEILER — HÄNZEL — MÜLLER
DR. PHIL. DIPL. ING. DR. RER. NAT. DIPL. ING. DIPL. ING.

TELELEX: 05 29 882 HNKL D
TELEFON: 08 10 66 31 97, 66 30 91-92
TELEGRAMME: ELLIPSOID MÜNCHEN

EDUARD-SCHMID-STRASSE 2
D-8000 MÜNCHEN 90

BAYERISCHE HYPOTHEKEN- UND
WECHSELBANK MÜNCHEN NR. 318-85 III
POSTSCHECK: MCHN 1621 47-809

University of Melbourne,
Parkville, Victoria, Australien

2351125

Conzinc Riotinto of Australia Ltd.

10. OKT. 1973

Melbourne, Victoria, Australien und

Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd.
Melbourne, Victoria, Australien

Adsorptionsmittel zum Extrahieren von Metallen bzw. Metall-
ionen aus Lösungen, Verfahren zu seiner Herstellung und
Verwendung desselben

Die Erfindung betrifft ein Adsorptionsmittel und Verfahren zum Extrahieren und Rückgewinnen von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen. Insbesondere betrifft die Erfindung die Extraktion von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen, wie sie bei metallurgischen Extraktionsverfahren oder als mit Metallen bzw. Metallionen verunreinigtes Wasser auftreten. Die Erfindung ist ganz speziell mit einem Adsorptionsverfahren befaßt, bei welchem Braunkohle, Lignit, Torf und verwandte kohlenstoffhaltige Materialien als Adsorptionsmittel für Metalle oder metallhaltige Ionen verwendet werden, wobei insbesondere der Wirkungsgrad solcher Adsorptionsverfahren verbessert werden soll. Schließlich erstreckt sich die Erfindung noch auf Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus den geschilderten Adsorptionsmitteln und andere verwandte Metallgewinnungsverfahren.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung noch die Verwendung natürlich vorkommender Cellulose Materialien, z.B. von Holz, insbesondere in Form von Sägespänen, als Adsorptionsmittel.

Dr. Fe/jo

-2-

409818/0836

2351125

"Lignit" und "Braunkohle" werden gemeinsam zur Benennung bzw. Bezeichnung von Kohlen, die sowohl hinsichtlich ihrer biologischen Alters als auch hinsichtlich ihrer allgemeinen Eigenschaften zwischen Torf und Steinkohle liegen, verwendet. Braunkohle und Lignite werden willkürlich als diejenigen Kohlen definiert, die, bezogen auf feuchte, aschefreie Basis, einen Heizwert von weniger als 5704,5 kcal/kg aufweisen.

Die Ausdrücke "Lignit" und "Braunkohle" werden nicht überall im gleichen Sinne verwendet. In der ASTM-Einteilung wird die gesamte Kategorie als "lignitische Gruppe" bezeichnet, wobei die verdichteten Kohlen als Lignite und die nicht-verdichteten Kohlen als Braunkohle bezeichnet werden. Diese Bezeichnungen werden auch in einigen anderen Ländern, jedoch nicht in Deutschland und einigen anderen europäischen Ländern, verwendet. In Australien bildet die Bezeichnung "Braunkohle" die Gattungsbezeichnung für die gesamte Klasse, wobei Lignit für die stärkere, faserige, holzartige Abart steht (vgl. "Encyclopedia of Chemical Technology", Ausgabe Kirk-Othmer, Interscience Publishers 1967). Hier und im folgenden soll der Ausdruck "Braunkohle" in dem zuletzt genannten allgemeinen Sinne verstanden werden, sofern nicht eine engere Definition, beispielsweise durch Verweisung auf spezielle Kohlesorten, geboten ist.

In der australischen Patentanmeldung 29377/71 ist die Adsorption zahlreicher Metalle aus ammoniakalischen Lösungen an Braunkohle und verwandte kohlenstoffhaltige Materialien beschrieben. Obwohl bei diesem Verfahren sehr gute Ergebnisse erhalten werden, bereitet die Notwendigkeit, Ammoniak verwenden zu müssen, unter bestimmten Umständen

2351125

Schwierigkeiten, und dies insbesondere bei der Entfernung sehr geringer Metallmengen, wie sie beispielsweise in mit Metallen oder Metallionen verunreinigten wäßrigen Lösungen enthalten sind. Ferner ist das in der genannten australischen Patentanmeldung beschriebene Verfahren auf solche Metalle beschränkt, die in Gegenwart von Ammoniak oder einem Derivat hiervon stabile Komplexe bilden.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, die Extraktionsfähigkeit bzw. -kapazität von Braunkohle für Metalle, insbesondere Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt, Silber, Aluminium, Mangan, Quecksilber und Antimon, zu verbessern, ohne daß Ammoniak mit verwendet werden muß. Ferner sollte hierdurch die Extraktion von Metallen bzw. Metallionen aus ihren Lösungen verbessert werden.

Der Erfindung lag die Erkenntnis zugrunde, daß sich Braunkohle und bestimmte andere kohlenstoffhaltige Materialien, wie Torf und (Holz-) Sägespäne, beim Inberührungbringen mit einer Calciumhydroxidlösung mit Calcium beladen lassen und daß beim Inberührungbringen solcher mit Calcium beladenen Materialien mit anderen Metalle enthaltenden Lösungen das Calcium durch die betreffenden anderen Metalle ersetzt wird, wobei die Braunkohle, der Torf, die Sägespäne oder die anderen kohlenstoffhaltigen Materialien mit den ursprünglich in Lösung befindlichen Metallen bzw. Metallionen beladen werden.

Es hat sich ferner gezeigt, daß auch bei der Behandlung von Braunkohle mit anderen Basen, wie Ammoniumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat, Materialien entstehen, die mit Metallen aus Lösungen beladen werden können. In der Regel kommt es jedoch bei der

Behandlung der Kohle mit der Base zu einer merklichen Verfärbung der Lösungen, so daß vorzugsweise von mit Calcium beladener Braunkohle, mit Calcium beladenem Torf oder mit Calcium beladenen Sägespänen ausgegangen wird.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Adsorptionsmittel zum Extrahieren von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus Braunkohle, Torf oder (Holz-) Sägespänen besteht und, in chemisch gebundener Form, Ammoniak oder mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein anderes Nicht-Eisenmetall mit basebildendem(n) Oxid(en) enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Adsorptionsmittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Braunkohle, Torf oder (Holz-) Sägespäne mit einer ein Oxid, Hydroxid, Carbonat, Bicarbonat oder basisches Salz von Ammoniak oder eines der genannten Metalle enthaltenden Lösung oder Suspension in Berührung bringt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner noch ein Verfahren zum Extrahieren von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen derselben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Lösung mit Braunkohle, Torf oder (Holz-) Sägespänen, die durch Inberührungbringen mit einer ein Oxid, Hydroxid, Carbonat, Bicarbonat oder basisches Salz von Ammoniak oder eines der genannten Metalle enthaltenden Lösung oder Suspension mit Ammoniak oder mindestens einem Metall, bestehend aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder einem Nicht-Eisenmetall mit basebildendem(n) Oxid(en) beladen worden war, in Berührung bringt.

Das erfindungsgemäße Extraktionsverfahren unterscheidet sich von entsprechenden anderen Extraktionsverfahren dadurch, daß in der Regel in ammoniakfreien, neutralen oder sauren Lösungen gearbeitet wird.

Das erfindungsgemäß bevorzugte kohlenstoffhaltige Material besteht aus Braunkohle. Wie in der australischen Patentanmeldung 29377/71 beschrieben ist, können auch Torf, Holz, Sägespäne und verwandte Cellulosematerialien als Adsorptionsmittel für Metalle aus ammoniakalischen Lösungen verwendet werden. In gleicher Weise können diese Materialien auch erfindungsgemäß zum Einsatz gelangen.

Wie bereits ausgeführt, stellt das bevorzugte Erdalkalimetall Calcium dar. Dieses wird vorzugsweise aus einer Lösung bzw. Suspension des Hydroxids an die Braunkohle und dergleichen adsorbiert. Magnesium kann zwar ebenfalls aus einer Lösung bzw. Suspension von Magnesiumhydroxid an die Braunkohle und dergleichen adsorbiert werden, das Magnesiumhydroxid ist jedoch so wenig löslich, daß selbst bei langen Berührungszeiten nur niedrige Adsorptionswerte erreicht werden. In gleicher Weise können auch Strontium und Barium aus Lösungen bzw. Suspensionen ihrer Hydroxide an die Braunkohle und dergleichen adsorbiert werden. Beide Metalle sind jedoch in Abwässern unerwünscht, weshalb ihre Verwendung bei der Entfernung anderer Metallverunreinigungen außer in Spezialfällen bedenklich ist.

Der genaue Mechanismus, nach welchem das betreffende Verfahren arbeitet, ist noch nicht vollständig geklärt. Vermutlich werden die zunächst auf das betreffende Material applizierten bzw. adsorbierten Calcium- oder andere Metallionen daran vornehmlich chemisch gebunden, indem die in diesen Materialien vorhandenen Wasserstoffatome von

Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen ersetzt werden. Bei der Berührung mit anderen Metalle enthaltenden Lösungen werden die zunächst adsorbierten bzw. chemisch gebundenen Metalle ersetzt. Nach der Beladung des betreffenden Materials mit dem Alkali- oder Erdalkalimetall oder dem anderen Nicht-Eisenmetall kann es zweckmäßigerweise von Anionen freigeswaschen und gegebenenfalls getrocknet werden. Der im Rahmen des Verfahrens gemäß der Erfindung ablaufende Mechanismus besteht somit offensichtlich nicht in einer bloßen Ausfällung von unlöslichen Metallverbindungen innerhalb der Materialmatrix, obwohl solche Erscheinungen zur Extraktion beitragen können.

Erfindungsgemäß lassen sich die verschiedensten Metalle und nicht nur die speziell genannten Metalle extrahieren.

Erfindungsgemäß werden ferner Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus den bei der Durchführung des geschilderten Adsorptionsverfahrens angefallenen, mit Metall beladenen Adsorptionsmitteln geschaffen. Die Rückgewinnung lässt sich durch Extraktion des beladenen Adsorptionsmittels mit irgendeinem geeigneten Lösungsmittel für das jeweilige Metall, z.B. einer Säure, durchführen, worauf aus den hierbei enthaltenen konzentrierten Metalllösungen das betreffende Metall durch bekannte Rückgewinnungsverfahren, z.B. durch elektrolytische Raffination, abgeschieden werden kann. Bei einem anderen Rückgewinnungsverfahren wird das mit Metall beladene Material unter gesteuerten Bedingungen oxidiert, wobei das kohlenstoffhaltige Material in hauptsächlich gasförmige Produkte, z.B. Kohlenoxide und Wasser, überführt und das Metall in metallischem Zustand, oder in einigen Fällen als Verbindung, z.B. als Oxid, zurückbleibt.

2351125

Unter gewissen Bedingungen können jedoch bestimmte Metalle entweder als solche oder in Form flüchtiger Verbindungen, z.B. als Carbonyle, verflüchtigt werden. Aus solchen Carbonylen können die Metalle nach an sich bekannten Verfahren zurückgewonnen werden. Dieses Verhalten kann auch als Grundlage für ein elegantes Verfahren zur Wiedergewinnung und Abtrennung von Nickel und Kupfer aus Nickel- und Kupfersalze enthaltenden Lösungen dienen. Nach der erfindungsgemäßen Extraktion der beiden Metalle aus der betreffenden Lösung mit Hilfe von Braunkohle kann das mit den Metallen beladene Material oxidiert oder verkocht werden, wobei Kupfer und Nickel in metallischer Form im Rückstand dispergiert bleiben. Bei der anschließenden Behandlung des Kupfer und Nickel enthaltenden Rückstands mit Kohlenmonoxid unter geeigneten Bedingungen bildet sich flüchtiges Nickelcarbonyl, aus dem das Nickel wiedergewonnen werden kann. Der hierbei verbliebene Rückstand wird dann zur Rückgewinnung des Kupfers weiterbehandelt.

Die mit Metall beladenen Materialien können in nicht-oxidierte oder teilweise oxidierter Form als Ausgangsmaterial für andere Rückgewinnungsverfahren für Metalle oder Metallverbindungen verwendet werden. Beispielsweise können sie sowohl als Heizmittel als auch als Reduktionsmittel und Metalllieferant dienen.

Wie bereits erwähnt, läßt sich das Verfahren gemäß der Erfindung auch mit natürlich vorkommenden Cellulosematerialien, insbesondere (Holz-) Sägespänen, durchführen. Bei Verwendung von Cellulosematerialien ist es höchstens erforderlich, die im Zusammenhang mit Braunkohle geschilderten Bedingungen für die Metallextraktion und Rückgewinnung der Metalle geringfügig zu ändern.

Im folgenden werden die zu einer erfolgreichen Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung erforderlichen Maßnahmen näher erläutert:

1. Herstellung von mit Calcium beladener Braunkohle, mit Calcium beladenem Torf oder mit Calcium beladenen (Holz-) Sägespänen:

In eine Lösung von Calciumhydroxid in Wasser wurde Braunkohle eingetragen, worauf das erhaltene Gemisch 30, 100 bzw. 1000 min lang gerührt wurde. Die hierbei erhaltene, mit Calcium beladene Braunkohle wurde filtriert und für eine spätere Verwendung gelagert.

Die Calciumbeladung der Braunkohle wurde durch Analyse der Lösung vor und nach dem Kontakt mit der Braunkohle bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analyse wurden in einigen Fällen dadurch bestätigt, daß bei einigen Proben der Braunkohle das Calcium mit Chlorwasserstoffsäure entzogen und die hierbei erhaltene Lösung auf ihren Calciumgehalt hin analysiert wurde.

Entsprechende oder höhere Calciumbeladungswerte erhielt man durch Inberührungbringen der Braunkohle mit einer sowohl gelöstes als auch ungelöstes Calciumhydroxid enthaltenden Aufschlämmung.

Eine Beladung von Lignit, Torf und (Holz-) Sägespänen erhielt man in entsprechender Weise.

Beispiele für die erreichten Calciumbeladungswerte und den Einfluß der Berührungszeit und des Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnisses auf die Beladungswerte sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I - Calciumbeladung von Braunkohle, Lignit, Torf und (Holz-) Sägespänen

Absorptions- mittel	Feststoff- zu-Flüssig- keit-Ver- hältnis	Berührungs- zeit (min)	Calcium in Lösung Vor der Bela- dung (g/l)	Nach der Beladung (g/l)	%-uale Calcium- beladung des Ad- sorp- tions- mittels
Braunkohle	1 : 100	1000	0,746	0,035	7,11
"	1 : 125	1000	0,746	0,040	8,83
"	1 : 175	1000	0,746	0,084	11,60
"	1 : 200	1000	0,746	0,126	12,40
"	1 : 200	100	0,945	0,309	12,70
"	1 : 200	30	0,945	0,402	10,90
"	1 : 400	1000	0,746	0,376	15,15
"	1 : 1000	1000	0,746	0,571	17,55
Norddakota- lignite	1 : 500	1000	0,945	0,726	10,90
Kanadischer Torf	1 : 500	1000	0,945	0,697	12,40
Sägespäne von Pinus radiata	1 : 500	1000	0,945	0,903	2,10
Sägespäne des Eukalyptus- baums	1 : 500	1000	0,945	0,772	8,60

2. Inberührungbringen von metallhaltigen Lösungen mit den mit Calcium beladenen Materialien:

Die mit Calcium beladene Braunkohle bzw. das mit Calcium beladene andere Material wurde in zu extrahierende Metalle enthaltende Lösungen eingetragen, worauf das jeweilige Gemisch 30 bzw. 1000 min lang gerührt und dann das mit den aus der Lösung extrahierten Metallen beladene Material ab-

filtriert wurde. Die relativen Mengen an mit Calcium beladenem Material und Lösung, d.h. das Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis, die Berührungszeit und die Konzentration des Metalls in der Lösung wurden den Erfordernissen entsprechend variiert.

Die im Zusammenhang mit den später folgenden Beispielen erwähnten Tabellen II bis X enthalten Einzelheiten über die eingehaltenen Bedingungen beim Inberührungbringen der Adsorptionsmittel mit den Lösungen und der hierbei erhaltenen Ergebnisse.

3. Rückgewinnung der Metalle nach der Extraktion:

Von der erhaltenen, mit Metall beladenen Braunkohle oder dem anderen mit Metall beladenen Material können die betreffenden Metalle entweder durch Ausziehen mit geeigneten chemischen Reagentien unter Bildung von Metalllösungen zur Rückgewinnung der Metalle durch geeignete hydrometallurgische Verfahren oder durch Verbrennung der Braunkohle oder des anderen Materials unter Bildung eines Metallrückstands oder metallhaltigen Materials zur Weiterverarbeitung rückgewonnen werden.

Wenn das Metall durch Ausziehen rückgewonnen wird, können die Braunkohle oder das andere Material zur weiteren Extraktion von Metallen nach einer erneuten Beladung mit Calcium wiederverwendet werden.

4. Definitionen und Berechnungen:

Unter "Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnis" ist das Verhältnis des Gewichts in g der Braunkohle oder des anderen Materials zu ml Lösung zu verstehen.

Der Wert für die aus der Lösung entfernten Metalle berechnet sich aus dem Unterschied zwischen dem in die Lösung eingeführten Metall (g Metallsalz) und dem auf analytischem Wege ermittelten Metallrestgehalt der Lösung nach dem Inberührungbringen der Lösung mit einer mit Calcium beladenen Braunkohle oder einem mit Calcium beladenen anderen Material und Abfiltrieren des mit dem Metall beladenen Materials.

Die Metallbeladung des Materials errechnet sich auf der Grundlage des aus der Lösung entfernten Metalls in Gew.-% (Trockengewicht) des Materials, das mit dem Metall beladen ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Die folgende Tabelle II enthält die Ergebnisse einer Extraktion von Kupfer, Nickel und Zink mit vorher mit verschiedenen Basen vorbehandelter Braunkohle. Hierbei wurden Metallkonzentrationen der Lösung von 16 bis 20 g/l eingehalten. Bei der mit Ammoniak behandelten Braunkohle wurden stärker verdünnte Lösungen verwendet, bei Kupfer und Nickel betrug die Berührungszeit 28 Tage.

Tabelle II

Extraktion von Metallen aus neutralen Lösungen durch Inberührungbringen der Lösungen mit behandelter Braunkohle (1000 min Berührungszeit)

Braunkohle behandelt mit	Feststoff- zu-Flüssig- keit-Ver- hältnis	Metall in der Lösung	Menge vor der Bela- dung (g/l)	nach der Be- ladung (g/l)	%-uale Menge aus der Lösung fernten Metalls	%-uale Bela- des der Lösung Braun- kohle Metall
NaHCO ₃	1 : 20	Kupfer	19,41	18,15	7	2,6
	1 : 6,7	Nickel	18,31	16,56	10	1,3
	1 : 20	Zink	19,45	18,53	5	1,9
Na ₂ CO ₃	1 : 20	Kupfer	17,65	14,25	19	7,7
	1 : 13,3	Nickel	16,67	15,26	9	2,3
	1 : 15,5	Zink	16,69	12,62	24	6,5
NaOH	1 : 20	Kupfer	17,42	13,16	25	11,0
	1 : 20	Nickel	17,42	14,33	18	8,0
	1 : 20	Zink	17,45	13,85	21	9,3
Ca(OH) ₂	1 : 20	Kupfer	18,31	10,63	42	14,9
	1 : 20	Nickel	18,31	13,52	26	9,3
	1 : 20	Zink	18,34	8,76	52	18,4
NH ₄ OH	1 : 6	Kupfer	4,35	0,0	100	2,6
	1 : 6	Nickel	4,36	0,44	99	2,6
	1 : 100	Zink	2,061	0,034	98,3	20,3

Beispiel 2

Die Tabelle III enthält die Ergebnisse einer Extraktion von Kupfer mit verschiedenen Basen vorbehandelter Braunkohle, wobei verschiedene Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnisse und Kupferkonzentrationen der Lösung gewählt wurden.

*mit

Tabelle III - Extraktion von Kupfer aus neutralen Lösungen durch Inberührungbringen der Lösung mit behandelter Braunkohle (30 min Berührungszeit)

Braunkohle behandelt mit	Feststoff- zu Flüssig- keit- Verhältnis	Kupfer in Lösung vor der Beladung (g/l)	Kupfer in Lösung nach der Beladung (g/l)	%-uale Menge des aus der Lö- sung ent- fernten Kupfers	%-uale Beladung der Braun- kohle mit Kupfer
NaHCO_3	1 : 200	0,988	0,794	19,6	3,9
	1 : 100	0,198	0,030	98,5	1,95
Na_2CO_3	1 : 200	0,986	0,540	45,3	9,0
	1 : 100	0,198	0,003	98,5	1,95
NaOH	1 : 200	0,986	0,471	52,3	10,4
	1 : 100	0,198	0,001	99,3	1,97
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1 : 200	0,985	0,385	61,0	12,1
	1 : 100	0,198	0,003	98,5	1,95
	1 : 1000	0,200	0,096	52,0	10,4

Beispiel 3

Die Tabelle IV zeigt den Einfluß des Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnisses auf die Extraktion von Kupfer durch mit Calcium beladene Braunkohle, wobei die Metallkonzentration in der Lösung etwa 1 g/l betrug.

Tabelle IV - Extraktion von Kupfer aus einer Lösung durch Inberührung bringen d r Lösung mit mit Calcium beladener Braunkohle (1000 min Berührungszeit, 11,6%ige Beladung der Braunkohle mit Calcium)

Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnis	Kupfer in Lösung vor dem In- berührungs- bringen (g/l)	nach dem In- berührungs- bringen (g/l)	%-uale Menge des aus der Lösung entfernten Kupfers	%-uale Beladung der Braunkohle mit Kupfer
1 : 200	1,007	0,127	87	17,5
1 : 275	1,007	0,330	67	18,4
1 : 350	1,007	0,459	54	19,0
1 : 500	1,007	0,609	39	19,6

Beispiel 4

Die folgende Tabelle V zeigt den Einfluß der Berührungszeit auf die Extraktion von Kupfer und Quecksilber mit mit Calcium beladener Braunkohle.

Tabelle V - Einfluß der Berührungsduauer auf die Extraktion von Kupfer und Quecksilber mit mit Calcium beladener Braunkohle (Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnis 1 : 500, 13%ige Beladung der Braunkohle mit Calcium)

Metall	Berüh- rungs- dauer (min)	Metall in Lösung vor dem Inberüh- rungbrin- gen (g/l)	nach dem Inberüh- rungbrin- gen (g/l)	%-uale Menge des aus der Lösung entfernten Metalls	%-uale Beladung der Braunkohle mit dem Metall
Kupfer	30	0,999	0,808	19	9,6
Kupfer	100	0,999	0,720	28	14,0
Quecksilber	30	1,003	0,644	36	18,0
Qu cksilber	100	1,003	0,471	53	26,6

Beispiel 5

Die folgende Tabelle VI zeigt den Einfluß des pH-Wertes auf die Extraktion von Kupfer und Zink durch mit Calcium beladene Braunkohle, wobei bei einer Metallkonzentration von etwa 1 g/l Lösung gearbeitet wurde.

Tabelle VI

Einfluß des pH-Werts auf die Extraktion von Metallen aus Lösungen durch Inberührungbringen der betreffenden Lösung mit mit Calcium beladener Braunkohle (13%ige Beladung der Braunkohle mit Calcium; 1000 min Berührungsduer)

Metall in Lö- sung	pH-Wert der Lö- sung	Fest- stoff- zu- Flüs- sigkeit- Verhält- nis	Metall in der Lösung vor dem Inberüh- rungbrin- gen	%-uale Menge Inberüh- rungbrin- gen (g/l)	%-uale Beladung des aus der Lö- sung entfern- ten Me- talls	%-uale Beladung der Braunkoh- le mit dem M- tall
Kupfer	5,0	1 : 500	1,00	0,606	39,4	19,7
	4,1	1 : 500	0,996	0,610	38,7	19,3
	3,0	1 : 500	0,996	0,700	29,7	14,8
	2,0	1 : 500	0,996	0,969	2,7	1,4
	1,1	1 : 500	0,996	0,985	1,1	0,5
Zink	6,0	1 : 500	1,00	0,715	28,5	14,3
	4,0	1 : 500	1,00	0,729	27,0	13,5
	3,0	1 : 500	1,00	0,781	21,9	11,0
	2,0	1 : 500	1,00	0,991	0,9	0,5
	1,0	1 : 500	1,00	0,996	0,4	0,2

Beispiel 6

Die folgende Tabelle VII zeigt die Ergebnisse einer Extrakt-

tion einer Reihe von Metallen bei verschiedenen Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnissen, wobei bei Metallkonzentrationen von etwa 1 g/l Lösung gearbeitet wurde.

Tabelle VII - Extraktion einer Reihe von Metallen aus Lösungen durch Inberührungbringen der betreffenden Lösungen mit mit Calcium beladener Braunkohle (1000 min Berührungsduauer; neutrale Lösungen)

Metall	%-uale Beladung der Braunkohle mit Calcium	Feststoffzusammensetzung	Metall in Lösung vor dem Inberührungbringen (g/l)	Metall in Lösung nach dem Inberührungbringen (ppm)	%-uale Menge des aus Braunkohle entfernten Metalls	%-uale Beladung der Braunkohle mit dem Metall
Zink	13	1:500	1,001	0,715 g/l	29	14,3
Zink	13	1:10	1,001	<0,1 ppm	>99,9	1,0
Cadmium	13	1:500	1,020	0,56 g/l	45	23,0
Cadmium	13	1:10	1,020	0,9 ppm	99,9	1,0
Blei	13	1:500	1,010	0,08 g/l	92	46,5
Blei	13	1:10	1,010	<0,1 ppm	>99,9	1,0
Kupfer	13	1:500	1,000	0,606 g/l	39	19,7
Kupfer	13	1:10	1,000	<0,1 ppm	>99,99	1,0
Nickel	13	1:500	1,003	0,764 g/l	24	11,8
Nickel	13	1:10	1,003	2,5 ppm	99,75	1,0
Eisen	13	1:500	1,000	0,624 g/l	38	18,8
Eisen	13	1:10	1,000	0,25 ppm	99,97	1,0
Kobalt	13	1:500	1,002	0,764 g/l	24	11,8
Kobalt	13	1:10	1,002	0,004 g/l	99,7	1,0
Silber	13	1:500	1,000	0,344 g/l	66	32,8
Silber	13	1:10	1,000	0,002 g/l	99,8	1,0
Aluminium	13	1:500	1,000	0,840 g/l	16	8,0
Aluminium	13	1:10	1,000	0,1 ppm	99,99	1,0

Fortsetzung Tabelle VII

Metall	%-uale Bela- dung der Braun- kohle mit Calcium	Fest- stoff- zu- Flüs- sig- keit- Ver- hältnis	<u>Metall in Lösung</u> vor dem Inberüh- rungbrin- gen (g/l)	nach dem Inberüh- rungbrin- gen (g/l) (ppm)	%-uale Menge des aus der Lö- sung entfern- ten Me- talls	%-uale Beladung der Braun- kohle mit dem Metall
Mangan	13	1:500	1,021	0,765 g/l	25	12,8
Mangan	13	1:10	1,021	0,012 g/l	98,8	1,0
Quecksilber	9,8	1:100	1,994	0,0025 g/l	99,9	19,9
Quecksilber	9,8	1:200	1,994	0,1496 g/l	92,5	36,9
Quecksilber	9,8	1:500	1,994	1,021 g/l	48,8	48,7
Quecksilber	11,6	1:100	1,994	0,0015 g/l	99,9	19,9
Quecksilber	11,6	1:200	1,994	0,0832 g/l	95,8	38,2
Quecksilber	11,6	1:500	1,994	0,943 g/l	52,7	52,6
Vanadium	13,0	1:500	1,160	1,050 g/l	10	5,5
Vanadium	13,0	1:10	1,160	0,097 g/l	92	1,1
Gallium	13,0	1:500	0,380	0,160 g/l	58	11,0
Gallium	13,0	1:10	0,380	0,005 g/l	98,7	0,4
Antimon	13,0	1:10	0,920	0,022 g/l	97,6	0,9

Beispiel 7

Die folgende Tabelle VIII enthält die Ergebnisse von Extraktionen von Metallen aus sehr verdünnten Lösungen, von denen einige im Labor aus analysenreinen Chemikalien zubereitet wurden und einige aus Abwässern aus einer metallurgischen Anlage bestanden.

Tabelle VIII - Extraktion von Metallen aus verdünnten Lösungen durch Inberührungbringen der betreffenden Lösungen mit mit Calcium beladener Braunkohle (1000 min Berührungsdauer; neutrale Lösungen)

Metall	%-uale Bela- dung der Braun- kohle mit Calcium	Fest- stoff- zu- Flüs- sig- keit- Ver- hältnis	<u>Metall in der Lösung</u> vor dem Inberüh- rungbrin- gen (ppm)	nach dem Inberüh- rungbrin- gen (ppm)	%-uale Menge des aus der Lö- sung ent- fernten Metalls	%-uale Bela- dung der Braun- kohle mit dem Metall
Im Laboratorium her- gestellte Lösungen						
Zink	13,0	1:500	5	< 0,01	> 99,8	0,25
Zink	13,0	1:1500	5	0,01	99,8	0,75
Cadmium	13,0	1:500	2	< 0,02	> 99,0	0,10
Cadmium	13,0	1:1500	2	< 0,02	> 99,0	0,30
Blei	13,0	1:500	2	< 0,05	> 97,5	0,10
Blei	13,0	1:1500	2	< 0,05	> 97,5	0,30
Germanium	13,0	1:500	5	0,07	84	0,21
Quecksilber	9,8	1:1500	120	0,05	99,6	18,1
Abwasser aus einer pyrometallurgischen Zink/Blei-Anlage						
Zink	13,0	1:500	1,3	0,06	95	0,06
Zink	13,0	1:1500	1,3	0,08	94	0,18
Cadmium	13,0	1:500	1,3	0,10	92	0,06
Cadmium	13,0	1:1500	1,3	0,32	75	0,15
Blei	13,0	1:500	0,4	0,20	50	0,01
Blei	13,0	1:1500	0,4	0,10	75	0,05

Beispiel 8

Die folgend Tabelle IX enthält Ergebnisse einer Extraktion

von Kupfer aus einer Lösung durch Inberührungbringen der-selben mit mit Calcium beladenem Lignit, Torf und mit mit Calcium beladenen (Holz-) Sägespänen.

Tabelle IX - Extraktion von Kupfer aus kupferhaltigen Lösun-
gen durch Inberührungbringen der betreffenden
Lösungen mit mit Calcium beladenem Lignit, Torf
und mit mit Calcium beladenen (Holz-) Sägespänen
(1000 min Berührungsduer; neutrale Lösungen)

Mit Calcium beladenes Material	Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnis	<u>Metall in Lösung</u> vor dem Inberüh- rungbrin- gen (g/l)	<u>der</u> nach dem Inberüh- rungbrin- gen (g/l)	%-uale Menge des aus der Lö- sung entfer- ten Me-	%-uale Beladung des Ma- terials mit Kup- fer
Norddakota-lignit	1 : 500	0,933	0,595	36	16,9
"	1 : 10	0,933	0,0003	99,97	0,93
Kanadischer Torf	1 : 500	0,933	0,508	46	21,3
"	1 : 10	0,933	0,007	99,26	0,93
Sägespäne von Pinus radiata	1 : 500	0,933	0,844	10	4,5
"	1 : 10	0,933	0,002	99,8	0,93
Sägespäne des Eukalyptus-baums	1 : 500	0,933	0,651	30	14,1
"	1 : 10	0,933	0,001	99,9	0,93

Beispiel 9

Die folgende Tabelle X zeigt den Einfluß der Berührungsduer auf die Extraktion von Kupfer aus relativ stark konzentrier-ten Lösung n mit mit Calcium beladener Braunkohle.

Tabelle X - Extraktion von Kupfer aus konzentrierten Lösungen durch Inberührungbringen ders lben mit mit Calcium beladener Braunkohle (13%ige Beladung der Braunkohle mit Calcium, neutrale Lösungen)

Berührungs-dauer (min)	Fest-stoff-zu-Flüs-sigkeit-Verhältnis	Kupfer in Lösung vor dem Inberüh-rungbrin-gen (g/l)	Kupfer in Lösung nach dem Inberüh-rungbrin-gen (g/l)	%-uale Ent-fernung des Kupfers aus der Lösung	%-uale Be-ladung der Braunkohle mit Kup-fer
30	1 : 10	25,24	4,31	83	20,9
1000	1 : 10	25,24	2,58	90	22,7

Beispiel 10

Die Rückgewinnung von Metallen aus mit Metall beladenen Materialien lässt sich wie folgt durchführen:

- a) 5 g von mit Calcium beladener Braunkohle wurde 1000 min lang bei einem Feststoff-zu-Flüssigkeit-Verhältnis von 1 : 200 mit einer 1 g/l Kupfer enthaltenden Lösung in Berührung gebracht. Eine Analyse der Lösung nach der Filtration zeigte, daß aus der Lösung 0,85 g Kupfer entfernt worden waren. Die mit Kupfer beladene Braunkohle wurde mit einer 1 vol.-%igen Schwefelsäure extrahiert, worauf der erhaltene Extrakt auf seinen Kupfergehalt analysiert wurde. Hierbei zeigte es sich, daß der Extrakt 0,84 g Kupfer enthielt, was einer 98,5%igen Rückgewinnung des ursprünglich aus der Lösung extrahierten Kupfers entsprach.
- b) Es wurde eine entsprechende Extraktion durchgeführt, worauf die mit Kupfer beladene Braunkohle getrocknet und etwa 30 min lang in Luft auf eine Temperatur von etwa 600°C

erhitzt wurde. Hierbei wurde die Braunkohl vollständig verbrannt. Der Rückstand wurde in einem Graphit-Schmelztiegel durch Induktionsheizung erhitzt, wobei ein 0,72 g schwerer Kupferklumpen erhalten wurde. Dies zeigt, daß 84,5% des ursprünglich an die Braunkohle adsorbierten Kupfers wiedergewonnen wurden.

Die vorherigen Beispiele waren sämtliche mit einem chargenweise arbeitenden Kontaktverfahren befaßt. Selbstverständlich können auch insbesondere in großtechnischem Maßstab kontinuierliche oder halbkontinuierliche Verfahren zum Inberührungbringen des "Adsorptionsmittels" mit der metallhaltigen Lösung angewandt werden. Hierbei können Betten oder Säulen der Materialien, Mischer und Absetzgefäße und dergleichen verwendet werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Adsorptionsmittel zum Extrahieren von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß es aus Braunkohle, Torf oder (Holz-) Sägespänen besteht und, in chemisch gebundener Form, Ammoniak oder mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein anderes Nicht-Eisenmetall mit basebildendem(n) Oxid(en) enthält.
2. Adsorptionsmittel zum Extrahieren von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen, hergestellt durch Inberührung bringen eines Adsorptionsmittels, bestehend aus Braunkohle, Torf oder (Holz-) Sägespänen, mit einer Lösung oder Suspension eines Oxids, Hydroxids, Carbonats, Bicarbonats oder basischen Salzes von Ammoniak oder mindestens eines Metalls. bestehend aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder einem anderen Nicht-Eisenmetall mit basebildendem(n) Oxid(en).
3. Adsorptionsmittel nach Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß es mindestens 2% Ammoniak oder mindestens eines Metalls des geschilderten Typs enthält.
4. Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß man ein Adsorptionsmittel, bestehend aus Braunkohle, Torf oder (Holz-) Sägespänen, mit einer Lösung oder Suspension eines Oxids, Hydroxids, Carbonats, Bicarbonats oder basischen Salzes von Ammoniak oder mindestens eines Metalls, bestehend aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall

oder einem anderen Nicht-Eisenmetall mit basebild ndem(n) Oxid(en), in Berührung bringt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß man das Adsorptionsmittel mit einer Calciumhydroxid enthaltenden Lösung oder Suspension in Berührung bringt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 4 und/oder 5, dadurch g e - k e n n z e i c h n e t , daß man bezüglich Adsorptionsmittel und Lösung bzw. Suspension ein Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 100 bis 1 : 1000 einhält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man das Adsorptionsmittel mit der von Metallen bzw. Metallionen zu befreien den Lösung 30 bis 1000 min in Berührung bringt.
8. Verwendung eines Adsorptionsmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zum Extrahieren von Metallen bzw. Metallionen aus Lösungen durch Inberührung bringen der letzteren mit dem Adsorptionsmittel.
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei nach erfolgtem Inberührungbringen das Adsorptionsmittel von der Lösung abgetrennt und das Metall aus dem Adsorptionsmittel wieder gewonnen wird.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei das Metall aus dem Adsorptionsmittel durch Extraktion mit einem geeigneten, das Metall lösenden Lösungsmittel und/oder chemischen Reagens wieder gewonnen wird.

11. Verwendung nach Anspruch 9, wobei das Metall aus dem Adsorptionsmittel durch gesteuerte Oxidation des Adsorptionsmittels unter Umwandlung des darin enthaltenen kohlenstoffhaltigen Materials in gasförmige Produkte und Zurücklassung des Metalls als fester Rückstand wiedergewonnen wird.
12. Verwendung nach Anspruch 9, wobei das Metall aus dem Adsorptionsmittel durch Verflüchtigen des Metalls selbst oder einer flüchtigen Verbindung desselben wiedergewonnen wird.

